

Multilayer photovoltaic or photoconductive devices

Publication number: JP2002508599T

Publication date: 2002-03-19

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: *H01L31/10; H01L49/00; H01L51/30; H01L51/40; H01L51/42; H01L31/10; H01L49/00; H01L51/05; H01L51/42; (IPC1-7): H01L51/10; H01L31/08; H01L31/10; H01L49/00*

- european: *H01L51/00M2B4; H01L51/00A10; H01L51/00M2B2; H01L51/42H*

Application number: JP20000538395T 19990202

Priority number(s): GB19980006066 19980320; WO1999GB00349 19990202

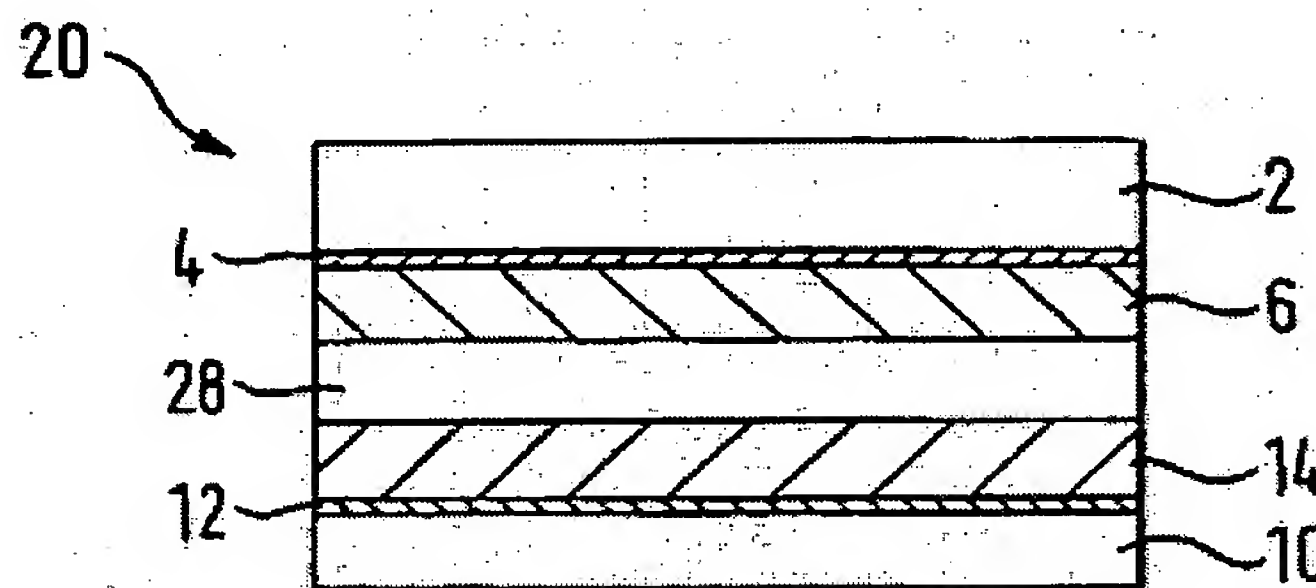
Also published as:

WO9949525 (A1)
EP1064686 (A1)
US6340789 (B1)
EP1064686 (A0)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002508599T
Abstract of corresponding document: **US6340789**

The invention concerns optically absorptive photonic devices and in particular photovoltaic and photoconductive devices. It is particularly concerned with devices formed from multiple semiconducting layers, e.g., organic semiconducting polymers. Such a device has two central semiconductive layers which have been laminated together so as to form a mixed layer between the first and second semiconductive layers, while retaining at least some of the first and second semiconductive layers on either side of the mixed layer.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 L 51/10		H 0 1 L 49/00	5 F 0 4 9
31/08		31/08	T 5 F 0 8 8
31/10		31/10	A
49/00			

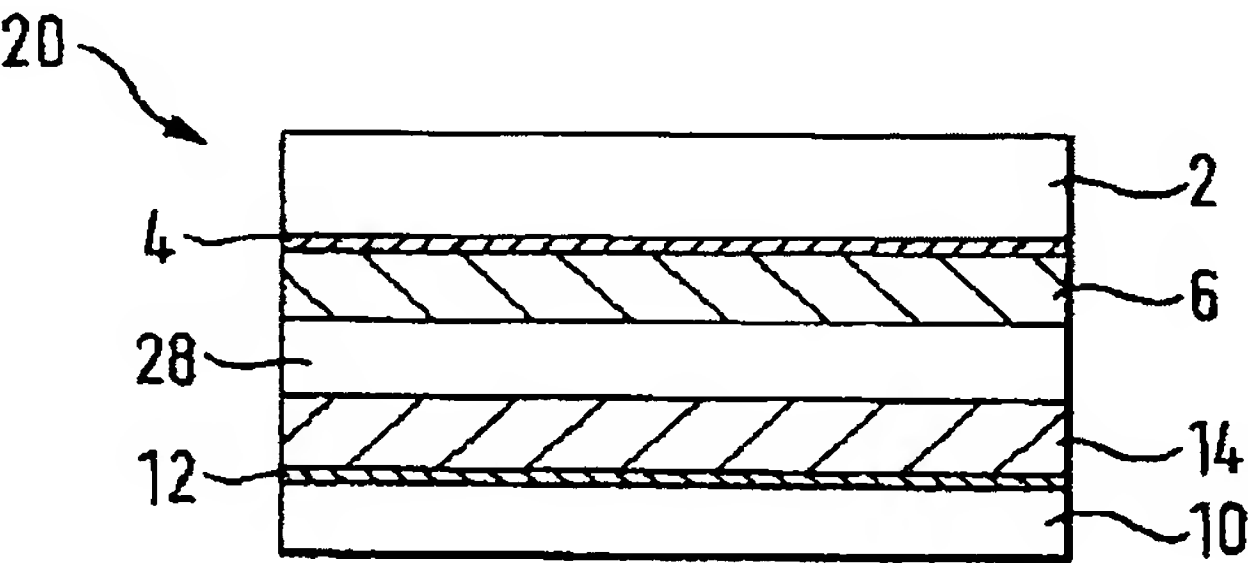
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21)出願番号	特願2000-538395(P2000-538395)	(71)出願人	ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー3 0ティーエックス マディングリー ロー ド マディングリー ライズ グリーンウ ィッチ ハウス
(86) (22)出願日	平成11年2月2日(1999.2.2)	(72)発明者	ペトリッシュ、クラウド イギリス国、ケンブリッジ シービー4 1ジェイティー、マンハッタン ドライ ブ、メイフラワー ハウス 311
(85)翻訳文提出日	平成12年9月20日(2000.9.20)	(74)代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外1名)
(86)国際出願番号	P C T / G B 9 9 / 0 0 3 4 9		
(87)国際公開番号	W O 9 9 / 4 9 5 2 5		
(87)国際公開日	平成11年9月30日(1999.9.30)		
(31)優先権主張番号	9 8 0 6 0 6 6 . 8		
(32)優先日	平成10年3月20日(1998.3.20)		
(33)優先権主張国	イギリス (G B)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層光起電力素子または光導電素子とその製造方法

(57)【要約】
本発明は光学的に吸収性を有する光電素子、特に、光起電力性素子および光導電素子に関する。特に、多数の半導電層、例えば、有機半導電性ポリマーから形成された素子に関する。このような素子は、2つの中心的な第1および第2半導電層を有する。2層は、該2層の間に混合層を形成するために互いに積層される。この際、混合層の両側には、各層の少なくとも幾分かが残存する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と主に第1半導電材料を含有する第1半導電層とを具備する第1部品と、第2電極と主に第2半導電材料を含有する第2半導電層とを具備する第2部品とを互いに積層することを有する光起電力素子または光導電素子の製造方法であって、

積層工程が、前記第1半導電層と前記第2半導電層とを制御しながら互いに接合することと、

前記第1半導電層に比して相対的に少ない前記第1半導電材料と、前記第2半導電層に比して相対的に少ない前記第2半導電材料とを有する混合層を形成し、その一方で肉厚の減少した前記第1および第2半導電層を残存させることと、

を有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子の製造方法。

【請求項2】

第1半導電材料が電子供与体として機能しかつ第2半導電材料が電子受容体として機能するように、その電子特性に基づいて第1および第2半導電材料を選択する工程と、

第1電極と主に前記第1半導電材料を含有する第1半導電層とを具備する第1部品を作製する工程と、

第2電極と主に前記第2半導電材料を含有する第2半導電層とを具備する第2部品を作製する工程と、

前記第1半導電層と前記第2半導電層とを積層することによって第1部品と第2部品とを接合する工程と、

を有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項3】

請求項2記載の方法において、積層工程が、前記第1半導電層と前記第2半導電層を制御して接合する工程を含み、前記第1半導電層に比して相対的に少ない前記第1半導電材料と前記第2半導電層に比して相対的に少ない前記半導電材料とからなる混合層を形成することを特徴とする光起電力素子または光導電素子の

(3)

設計および製造方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の方法において、積層工程が圧力および／または熱を印加することを含むことを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項5】

請求項4記載の方法において、前記熱の印加が前記第1および第2半導電層の少なくとも一方をそれらのガラス転移温度以上に加熱することを含むことを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の方法において、積層工程が、混合層を所望の肉厚で形成するために、さらに焼きなましを含むことを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の方法において、積層前に、さらに、前記第1または第2半導電層の少なくとも一方に対し有機または無機ドーピングによる処理が行われることを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の方法において、積層工程前に、さらに、前記第1または第2半導電層の少なくとも一方に対してそれらの層の光吸収特性および／または輸送または注入特性を変化させる処理が行われることを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の方法において、積層前の前記第1半導電層の肉厚および積層前の前記第2半導電層の肉厚が制御されることを特徴とする光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の方法において、前記第1部品が自立 (se

(4)

lf-suppoting) であり、第1電極を保有または具備する自立基板 (self-suppoti ng substrate) を被覆する第1半導電材料を具備することを特徴とする光起電力素子または光導電素子の製造方法。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の方法において、前記第2部品が自立であり、第2電極を保有または具備する自立基板を被覆する第2半導電材料を具備することを特徴とする光起電力素子または光導電素子の製造方法。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の方法において、少なくとも一方の部品が可撓性であり、ロールとして貯蔵され、他の自立基板と積層されるためにロールから供給されることを特徴とする光起電力素子または光導電素子の製造方法。

【請求項13】

第1電極と、

主に第1半導電材料を含有するとともに前記第1電極の少なくとも一部を被覆する第1半導電層と、

前記第1半導電層を被覆する混合層と、

主に第2半導電材料を含有するとともに前記混合層を被覆する第2半導電層と

、
前記第2半導電層の少なくとも一部を被覆する第2電極と、

を備え、

前記混合層は、第1および第2半導電層に連結しており、かつ前記第1半導電層に比して相対的に少ない前記第1半導電材料と、前記第2半導電層に比して相対的に少ない前記第2半導電材料とを有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子。

【請求項14】

請求項13記載の素子において、第1基板が前記第1電極を保有または具備するとともに、第2基板が前記第2電極を保有または具備することを特徴とする光起電力素子または光導電素子。

【請求項15】

(5)

請求項14記載の素子において、前記第1および第2基板が自立であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子。

【請求項16】

請求項14または15記載の素子および請求項10または11記載の方法において、第1または第2基板が可撓性であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項17】

請求項14～16のいずれか1項に記載の素子または請求項10、11、16のいずれか1項に記載の方法において、第1または／および第2電極自体が第1または／および第2基板をそれぞれ形成することを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項18】

請求項17記載の素子または請求項17記載の方法において、基板の一方が金属箔であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項19】

請求項14～18のいずれか1項に記載の素子または請求項10、11、16～18のいずれか1項に記載の方法において、第1および／または第2基板が光を透過するために配置されていることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項20】

請求項13～19のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～19のいずれか1項に記載の方法において、前記第1半導電材料または前記第2半導電材料の少なくとも一方が材料の混合物からなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項21】

請求項13～20のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～20のいずれか1項に記載の方法において、前記第1半導電材料および前記第2半導電材料の少なくとも一方が単一材料からなることを特徴とする光起電力素子ま

(6)

たは光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 3～2 1 のいずれか 1 項に記載の素子または請求項 1～1 2、1 6～2 1 のいずれか 1 項に記載の方法において、前記第 1 半導電材料および前記第 2 半導電材料がそれぞれ正孔受容体および電子受容体であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項 2 3】

請求項 1 3～2 2 のいずれか 1 項に記載の素子または請求項 1～1 2、1 6～2 2 のいずれか 1 項に記載の方法において、第 1 および第 2 半導電材料の少なくとも一方が有機半導体からなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 3～2 3 のいずれか 1 項に記載の素子または請求項 1～1 2、1 6～2 3 のいずれか 1 項に記載の方法において、第 1 および第 2 半導電材料の少なくとも一方が半導電ポリマーからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項 2 5】

請求項 2 4 記載の素子または請求項 2 4 記載の方法において、前記第 1 および第 2 半導電材料の少なくとも一方が共役ポリマーからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 記載の素子または請求項 2 5 記載の方法において、有機共役ポリマーの少なくとも一つがポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリイソチアナフテンおよびその誘導体からなる群から選択されることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

(7)

【請求項27】

請求項24記載の素子または請求項24記載の方法において、少なくとも一つのポリマーがポリスクアレンまたはその誘導体であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項28】

請求項24記載の素子または請求項24記載の方法において、少なくとも一つのポリマーがペリレン単位を含有するポリマーであることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項29】

請求項23記載の素子または請求項23記載の方法において、半導電材料の少なくとも一つが有機顔料または染料からなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項30】

請求項24記載の素子または請求項24記載の方法において、半導電材料の少なくとも一つが有機金属ポリマーからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項31】

請求項13～22のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～22のいずれか1項に記載の方法において、半導電材料の少なくとも一つがフタロシアニン、ペリレン、ナフタロシアニン、スクアレイン、メロシアニンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される材料からなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項32】

請求項13～22のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～22のいずれか1項に記載の方法において、半導電材料の少なくとも一つが、アゾ発色団（ $-N=N-$ ）が連結した芳香族基からなるアゾ染料からなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

(8)

【請求項33】

請求項13～22のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～22のいずれか1項に記載の方法において、半導電材料の少なくとも一つがポリシランまたはポリゲルマネートからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項34】

請求項13～33のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～33のいずれか1項に記載の方法において、第1および／または第2半導電材料が有機または無機ドーパントでドーピングされていることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項35】

請求項13～22のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～22のいずれか1項に記載の方法において、前記第1半導電材料がP O P Tからなり、前記第2半導電材料がM C Pからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項36】

請求項13～22のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～22のいずれか1項に記載の方法において、前記第1半導電材料がP 3 H Tからなり、前記第2半導電材料がM C Pからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項37】

請求項13～36のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～36のいずれか1項に記載の方法において、前記混合層が前記第1および第2半導電材料の相互浸透性網目状組織であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項38】

請求項13～37のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～37のいずれか1項に記載の方法において、前記第1半導電層の80重量%以上が前記第1半導電材料であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と

(9)

光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項39】

請求項21に従属する請求項38記載の素子または請求項21に従属する請求項38に記載の方法において、前記第1半導電層が前記第1半導電材料の単一層であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項40】

請求項38記載の素子または請求項38記載の方法において、前記第1半導電層が前記第2半導電材料をも含有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項41】

請求項13～40のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～40のいずれか1項に記載の方法において、前記第2半導電層の80重量%以上が前記第2半導電材料であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項42】

請求項21に従属する請求項41記載の素子または請求項21に従属する請求項41記載の方法において、前記第2半導電層が前記第2半導電材料の単一層であることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項43】

請求項41記載の素子または請求項41記載の方法において、前記第2半導電層が前記第1半導電材料をも含有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項44】

請求項13～43のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～43のいずれか1項に記載の方法において、前記第1電極と前記第1半導電層との間に一つまたは複数の層が介装されていることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

(10)

【請求項45】

請求項13～43のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～43のいずれか1項に記載の方法において、前記第1電極が前記第1半導電層と物理的に接触していることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項46】

請求項13～45のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～45のいずれか1項に記載の方法において、前記第2電極と前記第2半導電層との間に一つまたは複数の層が介装されていることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項47】

請求項13～45のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～45のいずれか1項に記載の方法において、前記第2電極が前記第2半導電層と物理的に接触していることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項48】

請求項13～47のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、16～47のいずれか1項に記載の方法において、前記第1電極が前記第2電極よりも高い仕事関数を有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項49】

請求項13～48のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、6～48のいずれか1項に記載の方法において、前記第1電極がインジウムスズ酸化物からなり、前記第2電極がアルミニウムからなることを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法。

【請求項50】

請求項13～47のいずれか1項に記載の素子または請求項1～12、6～47のいずれか1項に記載の方法において、前記第1および第2電極が実質的に同じ仕事関数を有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子と光起電力

(11)

素子または光導電素子の設計および製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、光学的に吸収性を有する光電素子に関し、特に、光起電力素子および光導電素子とその製造方法に関する。本発明の実施態様では、特に多層半導電層から構成され、好ましくは有機半導電ポリマーから構成される。

【0002】

半導電性光起電力素子は、光子の吸収に続いて生成した電子-正孔対の分離に基づくものである。一般的に、分離には電界が用いられる。電界は、拡散電位が金属半導体界面に存在するショットキー接点、あるいはp型半導電材料とn型半導電材料との間のpn接合から発生する。このような素子は無機半導体、特に、単結晶、多結晶またはアモルファスの形態で使用されるシリコンから構成されるのが通例である。通常は、その高い変換効率と、シリコン技術に関しては、工業上の大きな生産基盤が既に整っていることからシリコンが選択される。しかしながら、シリコン技術は、高いコストと複雑な製造プロセス工程を伴い、その結果、素子が発する電力に比べて高価な素子となる。

【0003】

「二層有機光起電力セル (Two-layer organic photovoltaic cell)」、Applied Physics Letters 48(2)、13th, Jan. 1986、タン (C. W. Tang)、米国特許第4, 164, 431号および米国特許第4, 281, 053号には、多層有機光起電力素子が記載されている。この素子は、一層毎に形成されて構成される。第1有機半導電層が電極上に成膜され、第2有機半導電層が第1有機半導電層上に成膜され、電極が第2有機層上に成膜される。第1および第2有機半導電層は、電子受容体および正孔受容体である。以下においていう「電子受容材料」とは、他の材料に比べて電子親和性が高く、このためにその材料から電子を受容することができる材料のことである。「正孔受容材料」とは、他の材料に比べてイオン化ポテンシャルが小さく、このためにその材料から正孔を受容することができる材料のことである。有機光導電材料における光の吸収は、結合した電子-正孔対の生成をもたらし、これは電荷の収集が行なわれる前に解離されなければならない。有機素子の材料について検討するに、無機素子のそれと異なり、光子の吸

(13)

収によって生成された電子と正孔は弱く結合している。結合した電子－正孔対の解離は、正孔受容体として機能する半導電材料の層と電子受容体として機能する半導電材料の層との間の界面によって促進される。正孔と電子は、それぞれの受容体材料を経由して移動して電極で収集される。

【0004】

一層毎に形成されて作製される光起電力素子の設計には限りがある。一方の有機層を他方の有機層の上に成膜する場合、先に成膜された層が有害な影響を受けないような方法で第2層を付加することが必要である。このため、後に成膜される層に使用される溶媒は、先に成膜された層を全く溶解しないもの、あるいは他の方法で損傷しないものに制限される。

【0005】

「相互浸透性ポリマー網目状組織からの効率的フォトダイオード (Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer networks)」 (Nature, Vol 376, 10th Aug. 1995, pp. 498-500、ホールズ (J. J. M. Halls) ら) および米国特許第5, 670, 761号には、第1、第2半導電ポリマーの混合物を含有する単一層を成膜し、その層の上に第2電極を成膜することによる光起電力素子の形成が記載されている。第1半導電ポリマーは電子受容体として機能し、第2半導電ポリマーは正孔受容体として機能する。第1および第2半導電ポリマーのそれぞれが相互浸透する連続した網目状組織を形成するので、それぞれの半導電ポリマーを経由する連続した通路があり、第1または第2半導電ポリマーの一方にある電荷キャリアは、他方の半導電ポリマーへと交差することなく、第1電極と第2電極との間を移動することができる。しかしながら、これらの素子は素子が理想的に動作したときに予期される高い効率を示さない。この理由は、ポリマーの少なくとも一方が素子全体にわたって伸長し、それによって単一材料ダイオードの並列方式が生成されるためであろうと思われる。

【0006】

本発明の目的は、改善された光起電力素子を提供することにある。

【0007】

本発明の第1の態様によれば、第1電極と主に第1半導電材料を含有する第1

(14)

半導電層とを具備する第1部品と、第2電極と主に第2半導電材料を含有する第2半導電層とを具備する第2部品とを互いに積層する光起電力素子または光導電素子の製造方法であって、積層工程が、前記第1半導電層に比して相対的に少ない前記第1半導電材料と前記第2半導電層に比して相対的に少ない前記第2半導電材料とを有する混合層を形成し、その一方で、肉厚の減少を伴いながらも前記第1および前記第2半導電層が残存するように前記第1半導電層と前記第2半導電層との接合を制御することを備えることを特徴とする光起電力素子または光導電素子の製造方法が提供される。

【0008】

本発明の別の態様によれば、第1半導電材料が電子供与体として機能しかつ第2半導電材料が電子受容体として機能するように、その電子特性に基づいて第1および第2半導電材料を選択する工程と、第1電極と主に前記第1半導電材料を含有する第1半導電層とを具備する第1部品を作製する工程、第2電極と主に前記第2半導電材料を含有する第2半導電層を具備する第2部品を作製するする工程と、第1半導電層と第2半導電層とを互いに積層することによって第1部品と第2部品とを接合する工程とを備える光起電力素子または光導電素子の設計および製造方法が提供される。積層工程は、前記第1半導電層に比して相対的に少ない前記第1半導電材料と前記第2半導電層に比して相対的に少ない前記第2半導電材料とを有する混合層を形成し、その一方で、肉厚の減少を伴いながらも前記第1および前記第2半導電層が残存するように前記第1半導電層と前記第2半導電層との接合を制御する工程を包含することもある。

【0009】

積層は、圧力、熱または圧力と熱を印加することにより行うようにしてもよい。熱が印加される場合、一方または両方の半導電層をそのガラス転移温度以上に加熱するようにすればよい。積層前に、半導電層を、例えば、有機または無機ドーピングによって個別に処理するようにしてもよい。そのような処理により、一方または両方の半導電層の形態、光吸収特性、輸送特性、あるいは注入特性を変化させるようにしてもよい。積層前の半導電層の肉厚は、例えば、半導電材料の溶液のスピンコーティング等で制御することができる。さらに、混合層の肉厚お

(15)

よび／または残存する第1、第2半導電層の肉厚は、例えば、焼きなましを施すことにより制御することができる。

【0010】

本発明のさらなる態様によれば、第1電極と、第1電極の少なくとも一部を被覆して主に第1半導電材料を含有する第1半導電層と、第1半導電層を被覆する混合層と、混合層を被覆して主に第2半導電材料を含有する第2半導電層と、第2半導電層の少なくとも一部を被覆する第2電極とを備え、前記混合層が第1および第2の半導電層に接合されるとともに第1半導電層に比して相対的に少ない第1半導電材料を有しかつ第2半導電層に比して相対的に少ない第2半導電材料を有することを特徴とする光起電力素子または光導電素子が提供される。

【0011】

第1基板は前記第1電極を保有または具備し、第2基板は前記第2電極を保有または具備する。第1および第2基板は自立であることが好ましい。

【0012】

本発明のさらなる別の態様によれば、第1電極を保有または具備するとともに主に第1半導電材料を含有する第1半導電層を保有する第1基板と、第2電極を保有または具備するとともに主に第2半導電材料を含有する第2半導電層を保有する第2基板と、第1半導電層と第2半導電層との間に配置されてこれらに接合され、第1半導電層に比して相対的に少ない第1半導電材料および第2半導電層に比して相対的に少ない第2半導電材料を有する第3混合層を具備する光起電力素子または光導電素子が提供される。

【0013】

本発明の異なる態様のいずれかの一つによれば、混合層は、第1および第2半導電材料の相互浸透性網目状組織であってもよい。第1半導電材料は、材料の混合物であってもよく、または単一材料であってもよい。第2半導電材料も同様である。第1および第2基板、第1および第2部品は、自立であってもよい。半導電材料は、請求項20～36のいずれか1項において規定される特性を有していてもよい。第1および第2半導電層は、積層の前および後に請求項38～43のいずれか1項において規定される特性を有していてもよい。第1電極は第1半導

(16)

電層と物理的に接触してもよく、一つまたは複数の層が第1電極と第1半導電層との間に介装されていてもよい。同様に、第2電極は第2半導電層と物理的に接触してもよく、一つまたは複数の層が第2電極と第2半導電層との間に介装されていてもよい。電極は、同じまたは異なる仕事関数を有していてもよい。電極がそれ自身で一つの自立基板を形成することもあり、電極が一つの自立基板によって保有されまたはそれに具備されることもある。基板の一方または両方が光を透過することが好ましい。さらに、基板（および部品）の一方または両方が可撓性であってもよい。

【0014】

積層方法は確立されており、素子を直接的、大規模、低コストで作製することが可能である。

【0015】

本発明では、積層を行なう前に、第1半導電層および／または第2半導電層を処理することができる。この処理は、従来技術では不可能である。

【0016】

本発明により製造された素子は、ダイオードの並列方式の生成を回避することを支援することは確実で、ホールズらによって開示された前記引用に記載された素子に比して優れた改善された性能を有する。第1および第2半導電層は、単一材料が第1電極から第2電極へ伸長することを確実に回避する。

【0017】

本発明により製造された素子は、費用比率に対し高い効率を有する。

【0018】

本発明により製造された素子は、従来報告されたポリマー混合物素子に比べ高い効率を有する。

【0019】

本発明により製造された素子は、ピンホールまたは一方の電極から他方の電極への直接的な導電パスが生成するリスクを最小限にする。これは、大面積素子を製造する際に特に有利である。

【0020】

(17)

この素子は、一層毎に製造されないので、一層毎に形成する場合のように、第 1 半導電層上に第 2 半導電層を形成する際における上記した影響がさほど重要でなくなる。このため、適切な材料の選択が増加する。これは、特定波長領域を吸収する素子の作製に大きな融通性を付与し、太陽電池として使用された場合にスペクトルの利用をさらに効率的にする。また、素子の他の特性、例えば導電率や直列抵抗などの制御および向上を可能にする。

【0021】

本発明をさらによく理解し、本発明を実施する方法を理解するために、添付の図面を参照して本発明を詳細に説明する。

【0022】

図 4 a、図 4 b、図 4 c、図 5 に、光起電力素子または光導電素子 20 の製造を示す。素子 20 は、図 4 c に示すように、互いに積層された第 1 部品部分 8 と第 2 部品部分 16 とを有する。第 1 部品部分 8 は、図 4 a に示すように、第 1 の自立基板 2、第 1 電極 4 および第 1 半導電層 6 を有する。第 2 部品部分 16 は、図 4 b に示すように、第 2 の自立基板 10、第 2 電極 12 および第 2 半導電層 14 を有する。積層に際し、図 5 に示すように、第 1 半導電層 6 と第 2 半導電層 14 との間の界面に、第 1 および第 2 の半導電層からの材料からなる混合層 28 が形成される。

【0023】

この材料の組み合わせでは、第 1 半導電層 6 の材料は電子供与体として機能し、一方、第 2 半導電層 14 の材料は電子受容体として機能する。電子受容体として機能することができる半導電ポリマーは、例えば、CN-PPV、MEH-CN-PPV などの CN 基または CF₃ 基含有ポリマー、それらの CF₃ 置換ポリマー、またはバックミンスターフラーレン (C₆₀) 単体あるいは溶解性を向上させるために官能基が導入されたバックミンスターフラーレンである。このような、あるいはその他の電子吸引基を含まない半導電ポリマー、例えば、次のポリマー（およびその誘導体）または次のポリマー（およびその誘導体）の単位を含有するコポリマーは、正孔受容体として機能することが多い；ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、

ポリイソチアナフテン。

【0024】

その他の適切な半導電材料には、有機金属ポリマー、フタロシアニン、ペリレン、ナフタロシアニン、スクアライン、メロシアニンおよびそれらの各誘導体、アゾ発色団 ($-N=N-$) が結合した芳香族基からなるアゾ染料が包含される。

【0025】

その他の適切な半導電材料には、ペリレンポリマー、ポリスクアラインおよび有機分子が含まれる。半導電有機分子の例には、米国特許第4, 281, 053号、第4, 164, 431号、第5, 201, 961号および第5, 350, 459号に記載されたような染料および顔料が含まれる。

【0026】

半導電層は、ポリマーとポリマーの混合物や、ポリマーと低分子の混合物を含有する有機半導電材料の混合物から作製されることもある。

【0027】

第1基板2と第1電極4および／または第2電極12と第2基板10は透明であり、このため、光は混合層に到達する。積層されると、素子は、電力、または、バイアス電圧が印加された場合には光による電流のいずれかを供給可能である。

【0028】

一般的に、電極は、素子に沿った電界を誘起するために異なる仕事関数を有する。しかしながら、素子が逆バイアス（外部印加電圧）下で使用される場合、電極は同じ仕事関数を有することができ、同じ材料で作製することができる。仕事関数が高い材料の例は、Au、Ag、Co、Ni、Pt、C、ドーピングされたポリアニリン、ドーピングされたポリエチレンジオキシチオフェンおよび他のポリチオフェン誘導体、ドーピングされたポリピロール、インジウムスズ酸化物、フッ化酸化スズ、酸化スズおよび酸化亜鉛である。仕事関数が低い材料の例は、Li、In、Al、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zrおよびこれらの合金である。金属電極が使用される場合、材料自身が自立基板と電極の両方を形成することができる。その例は、アルミニウム箔である。

(19)

【0029】

完成した素子20では、第1半導電層6および第2半導電層14はできるだけ薄くなければならないが、混合層28が電極と直接的に接触するのを防止できる程度の十分な肉厚を有していなければならない。

【0030】

図4a、図4b、図4cおよび図5では、第1半導電層6が第1電極4と物理的に接触し、かつ第2半導電層14は第2電極12と物理的に接触して図示されているが、このような物理的な接触は、素子进行操作する上で必ずしも必要ではない。第1電極4と第1半導電層6との間に一つ以上の中間層を介装するようにしてもよい。同様に、第2電極12と第2半導電層14との間に一つ以上の中間層を介装するようにしてもよい。これらの中間層は、ドーパされたポリエチレンジオキシチオフェンあるいはポリアニリンや、ドーパされた共役ポリマーの層であってもよい。これらの層は、インジウムスズ酸化物から排出された酸素およびその他の不純物から半導電層を保護するので、インジウムスズ酸化物電極の上に形成することは特に有用である。中間層材料の他の例は、正孔輸送を促進するトリフェニレン単位を取り込んだポリマーや、電子輸送を促進するトリス-8-キノリナト-アルミニウム (III) 錯体 (Alq₃) である。

【0031】

(実施例1)

図4aを参照し、素子20を構成する第1の方法を説明する。ガラス基板2をインジウムスズ酸化物、ITOで被覆して第1電極4を形成する。アセトンとメタノールを用いてITO表面を洗浄する。位置規則性POT (ポリ3-(4-オクチルフェニル)チオフェン) 10mgを2mlのクロロホルムに溶解して有機ポリマー液を調製する。POTの化学構造は図1に示してある。この溶液を0.45μmろ紙でろ過し、次に、ITO表面にスピンコートして40nm~150nmの間の肉厚とする。基板を被覆したポリマーを4℃/分の速度で室温から230℃に加熱し、230℃で30分間保持する。この加熱は、ガス圧力が10⁻⁶torr以下の真空チャンバー内で行なわれ、吸収帯域がより長波長にシフトするPOTの相転移を誘発する。

(20)

【0032】

図4bを参照し、第2部品部分16の作製を説明する。第2電極12は、アルミニウムをガラス基板上に蒸着することによって第2基板10上に形成される。第2半導電層14は、有機ポリマー溶液をアルミニウム被覆基板上にスピコートすることによってアルミニウム電極12の上に作製される。この溶液は、MCP（ポリ（2，5-ビス（ニトリルメチル）-1-メトキシ-4-（2'-エチルヘキシルオキシ）ベンゼン-コ-2，5-ジアルデヒド-1-メトキシ-4-（2'-エチルヘキシルオキシ）ベンゼン））10mgを2mlのクロロホルムに溶解し、0.45 μ mろ紙を用いて濾過して調製する。MCPの化学構造は図2に示してある。アルミニウム電極12およびMCP半導電層14の形成は、アルミニウム接点が酸化することを防止するために不活性ガス中で行なう。

【0033】

第1部品部分8と第2部品部分16とを個別に作製した後、図4cの矢印Aで図式的に示したように、これらの部分を互いに積層することにより素子20を形成する。第1部品部分8は、昇温された状態でPOPT半導電層6とMCP半導電層14とが対向するように第2部品部分とともに配置される。半導電層同士が接触するように搬送され、約30kPaの圧力を2分から4分間印加して部品部分同士を積層する。積層中、POPT半導電層6の温度は約230℃であり、この温度はPOPTのガラス転移温度より上である。

【0034】

POPT層6とMCP層14の肉厚は、積層前にスピコートの回転速度を変えることにより制御することができる。溶液をスピコートする際の薄膜の肉厚は、溶液の濃度、温度および使用溶媒によっても定まる。

【0035】

積層プロセスで得られた構造を図5に示す。POPT単一層6およびMCP単一層14は、相互に作用して混合層28を形成する。この層は、POPT層6に由来するPOPTと、MCP層14に由来するMCPとの混合物を含有する。POPTから形成された第1半導電層6は正孔受容体として機能し、MCPから形成された第2半導電層は電子受容体として機能する。これとは別に、第1半導電

(21)

層6は、P3HT（位置規則性ポリ3-ヘキシルチオフェン）から形成することもできる。P3HTの化学構造は図3に示してある。P3HTの10mgを2mlのクロロホルムに溶解し、0.45μmろ紙で濾過してポリマー溶液を調製する。この溶液をITO電極4の上にスピコートする。P3HTはPOPTで認められた相転移を示さない。しかしながら、第1部品部分8は、そのガラス転移以上の約200℃に加熱され、上述した方法で第2部品部分16と積層される。得られた素子20における混合層28は、P3HTとMCPとの混合物である。

【0036】

MCPを使用する代わりに、第2半導電層14での電子受容材料として、メチルエチルヘキシルオキシ基を有していないシアノ置換ポリフェニレンビニレン誘導体を使用することができる。これは、第1半導電層6での正孔受容材料としてのポリチオフェン誘導体またはポリフェニレンビニレン誘導体のいずれかとともに使用される。

【0037】

（実施例2）

第2の実施例では、第1半導電層6と第2導電層14は異なる方法で形成される。図4aを参照して説明すると、第1半導電層6は、19mgのPOPTと1mgのMCPが4mlのクロロホルムに溶解された後に0.45μmろ紙でろ過され、そのろ液がインジウムスズ酸化物電極4の上にスピコートされることにより形成されたポリマー混合物である。第2部品部分16の第2半導電層14もポリマー混合物である。このポリマー混合物は、1mgのPOPTと19mgのMCPが4mlのクロロホルムに溶解された後に0.45μmろ紙でろ過されることによって調製される。次に、ポリマー混合物をアルミニウム電極12の上にスピコートする。それからの方法は、上記した方法と同じである。第1部品部分8を加熱し、二つの構成部分を互いに積層して完全な素子20が作製される。

【0038】

第1半導電層6では、POPTが主成分であり、POPTとMCPの好ましい比は、95：5重量%である。完成した素子の効率は、POPTに対するMCPの割合が増加するにつれて減少する。しかしながら、POPT80重量%、NC

(22)

P重量20%の割合でも良好な結果が得られる。

【0039】

同様に、第2半導電層14においてはMCPが主成分であり、好ましいMCPとPOPTの比は95：5重量%であるが変動してもよく、MCP80重量%、POPT重量20%でも良好な結果を実現することができる。

【0040】

積層プロセスで得られた構造を図5に示す。第1混合物半導電層6および第2混合物半導電層14は相互に作用して混合層28を形成する。この層は、第1混合物半導電層6および第2混合物半導電層14に由来する混合物を含有する。混合層28は、第1混合物層6に比して少ない割合のPOPTを有し、かつ第2混合物層14に比して少ない割合のMCPを有する。POPTは正孔受容体として機能し、MCPは電子受容体として機能する。

【0041】

POPTおよびMCPを用いる他、ポリチオフェン誘導体およびシアノ置換ポリフェニレンビニレン誘導体をPOPTおよびMCPにそれぞれ代替えて使用することもできる。

【0042】

上記した方法においては、積層前に、ばらばらの第1および第2半導電層を個別に処理することができる。このような処理には、半導電ポリマーの相転移を誘起させてその吸収特性を変えること、輸送特性を改善するために材料を配列すること、あるいは材料をドーピングすることが含まれる。2つの部品8、16を積層する前に、それらを個別に焼きなましすることにより、微量の溶媒、水および酸素を除去することができる。それぞれの層を選択的にドーピング（分子、重合性または無機質ドーパント）することは、直列抵抗を減少させ、および／または内部電界を発生または増強させるのに極めて有効な手段である。半導電層のバンドギャップは、ドーピングの程度に依存して減少、あるいは除去される。両方の基板を積層した後の界面で実行可能なドーピング（中性化）は、素子の効率を向上させると考えられるバンドギャップおよび／または輸送特性の（再）生成または変化を導くことになる。このことは、ヨシノ（Yoshino）らがSynthetic Metal

(23)

、84 (1997)、pp. 477-482において部分的に考察している。本発明では、供与体材料と受容体材料、およびいかなる下層も個別にドーピングして最適化することができる。

【0043】

混合層は、第1半導電層を第2半導電層中に拡散させることによって形成される。このため、素子20は、積層の後、相分離と混合層16の肉厚を制御するために焼きなましを施すことができる。これにより、完成した素子の界面面積を増加することができる。完成した素子における第1半導電層6の材料と第2半導電層14の材料との間の界面面積は、層の上に層を成膜することで作製された素子に比べ、著しく増加する。

【0044】

先に説明した方法では、第1および第2半導電層をコーティングするための溶液を、ポリマーと溶媒との比を5mg対1mlとして調製した。しかしながら、この範囲は、溶液中のポリマーの溶解度に依存し、使用するポリマーによって1ml当たり0.1mg～75mgの範囲とすることができる。

【0045】

上記した実施例においては、可撓性プラスチック材料から第1基板2と第2基板10を作製することもできる。第1基板2は熱安定化ポリエステル (PET) であり、それは予めITOが被覆された市販品である。第1電極は、インジウムスズ酸化物を成膜することによりポリエステル基板2の上に形成される。これとは別に、導電ポリマーを形成するようにしてもよい。導電ポリマーを形成するには、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液をポリエステル基板2上にスピンコートする。適切な溶液は、Bayer AG社 (ドイツ) から市販されている。電気導電性ポリマーの薄膜は透明電極となり、その上に第1半導電層をスピンコートすることができる。次に、図4を参照して上述したように、第1半導電層6を電極4上に形成する。第2基板10も熱安定化ポリエステル薄膜である。第2電極12は、アルミニウムの薄層をポリエステル薄膜上に蒸着することにより形成され、第2半導電層14は上記した方法で形成される。

【0046】

(24)

第1半導電層を第2半導電層に積層するために適切な装置を図6に示す。第1部品部分8は、第1インジウムスズ酸化物電極4と第1半導電層6を保有する自立薄膜2として薄膜22のロールから供給される。第2部品部分16は、第2アルミニウム電極12と第2半導電層14を保有する自立薄膜10として薄膜24のロールから供給される。2つの自立薄膜、被覆された薄膜8、16は、一对の加熱されたローラ26に供給され、そこで互いに積層される。その結果、図5に示す連続的な積層多層構造体が製造される。

【0047】

これとは別に、可撓性基板2、10の一方または両方をロールから供給することができる。ロールから供給される基板は、連続的に被覆されて部品部分を形成する。この方法は、半導電層に続いて電極を形成するために、層を連続して逐次的に成膜すること、または、基板が既に電極を有しているのであれば半導電層を連続的に成膜することが必要である。部品部分の一方または両方がこのように連続的に一对の加熱ローラ26に供給され、そこで互いに積層されて図5に示す連続的な積層多層構造体が製造される。

【0048】

可撓性基板2、10は、熱安定化ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ガラスの可撓性薄板および金属箔から形成することもできる。

【0049】

第1および第2部品のそれぞれに第1および第2半導電層を形成する方法としてスピンコート法のみを例示して説明したが、異なる方法、例えば、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート、ラングミュア・ブロジェット法、スクリーン印刷、自己組織化法等も使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

有機ポリマーであるP O P Tの化学構造である。

【図2】

有機ポリマーであるM C Pの化学構造である。

(25)

【図3】

有機ポリマーであるP3HTの化学構造である。

【図4】

図4a、図4b、図4cは、本発明に係る方法を例示する図である。

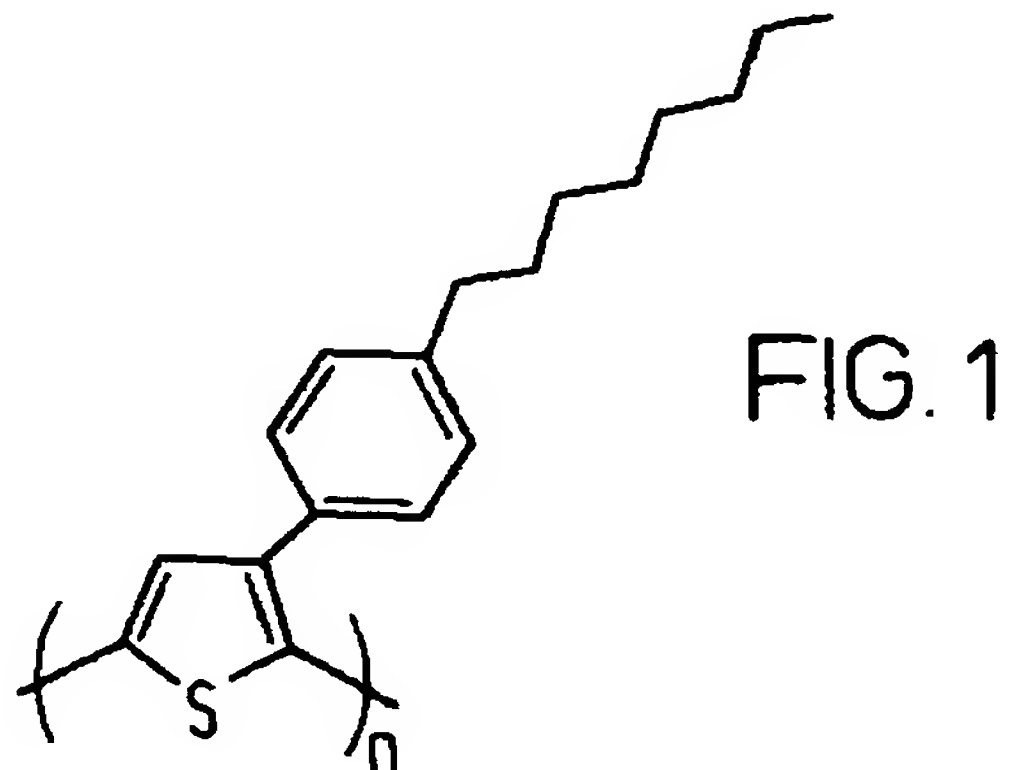
【図5】

本発明に係る素子の構造を例示する図である。

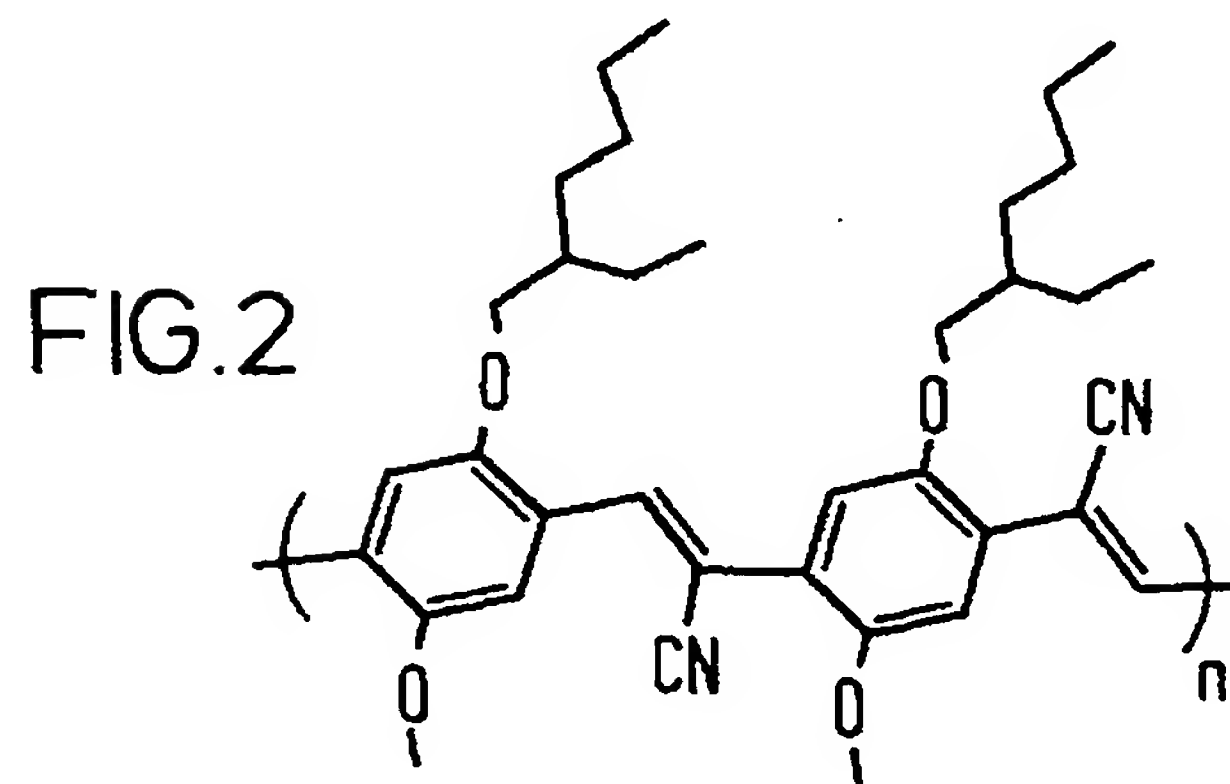
【図6】

ある実施例において本発明に係る方法を実施するために適切な装置を示す図である。

【図1】

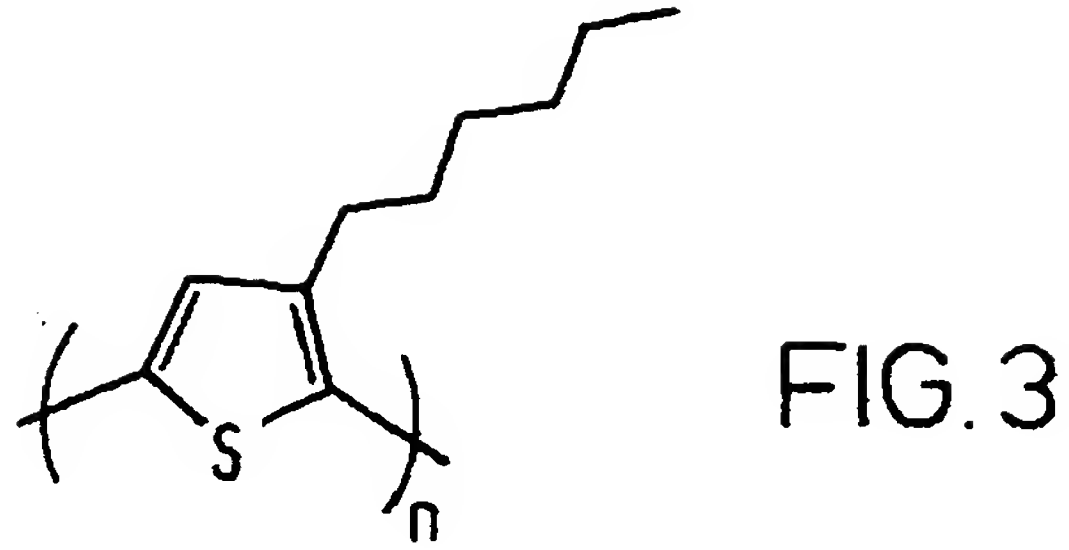


【図2】



(26)

【図3】



【図4a】

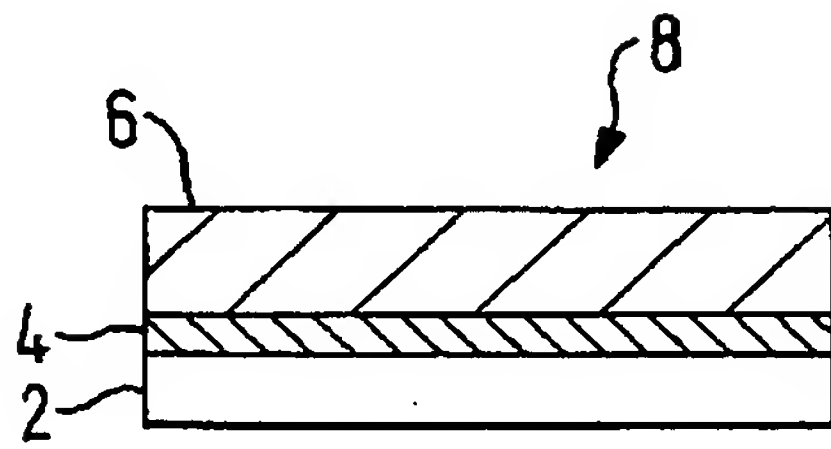


FIG. 4a

【図4b】

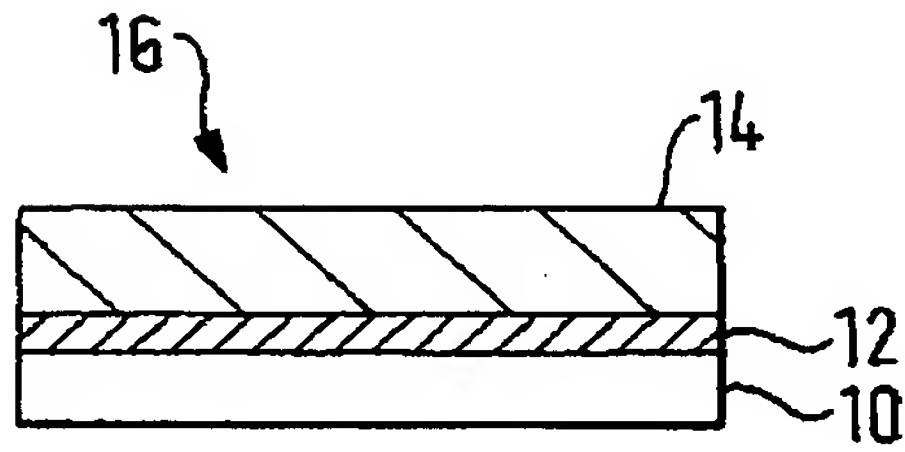
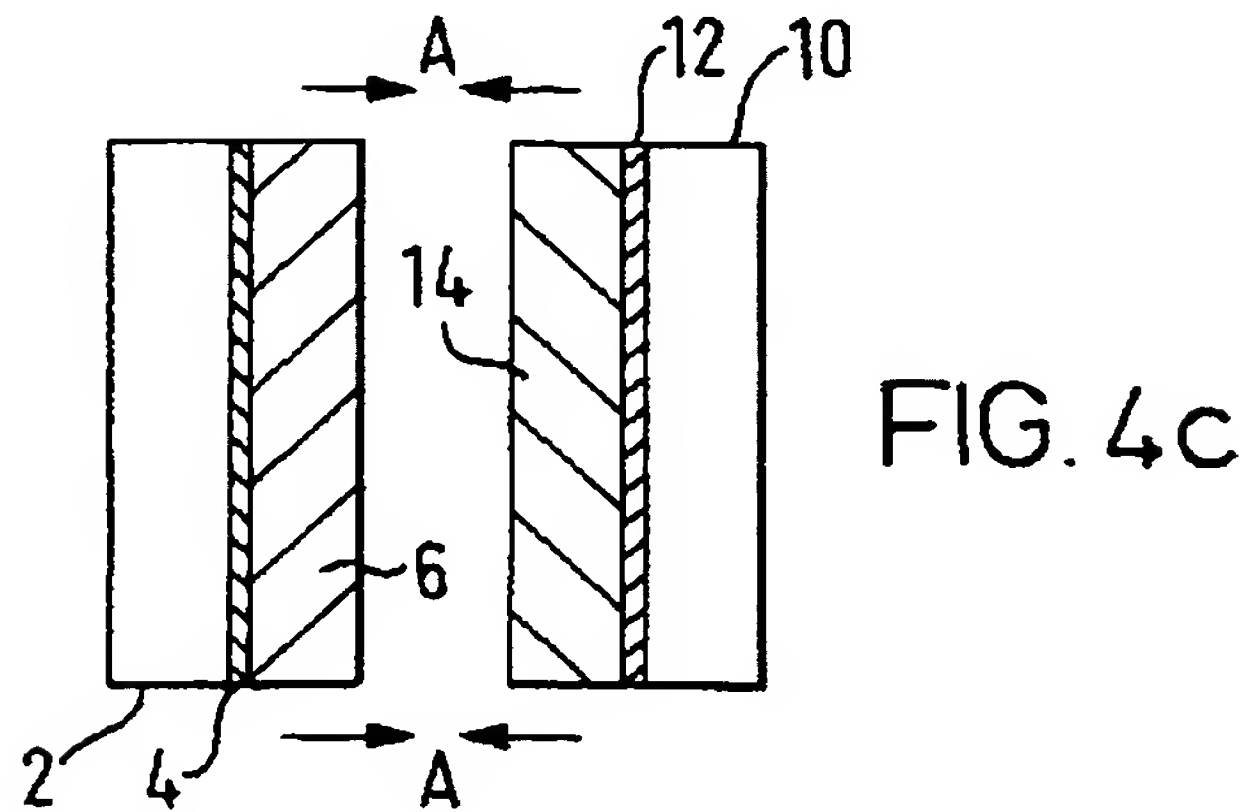


FIG. 4b

【図4c】



(27)

【図5】

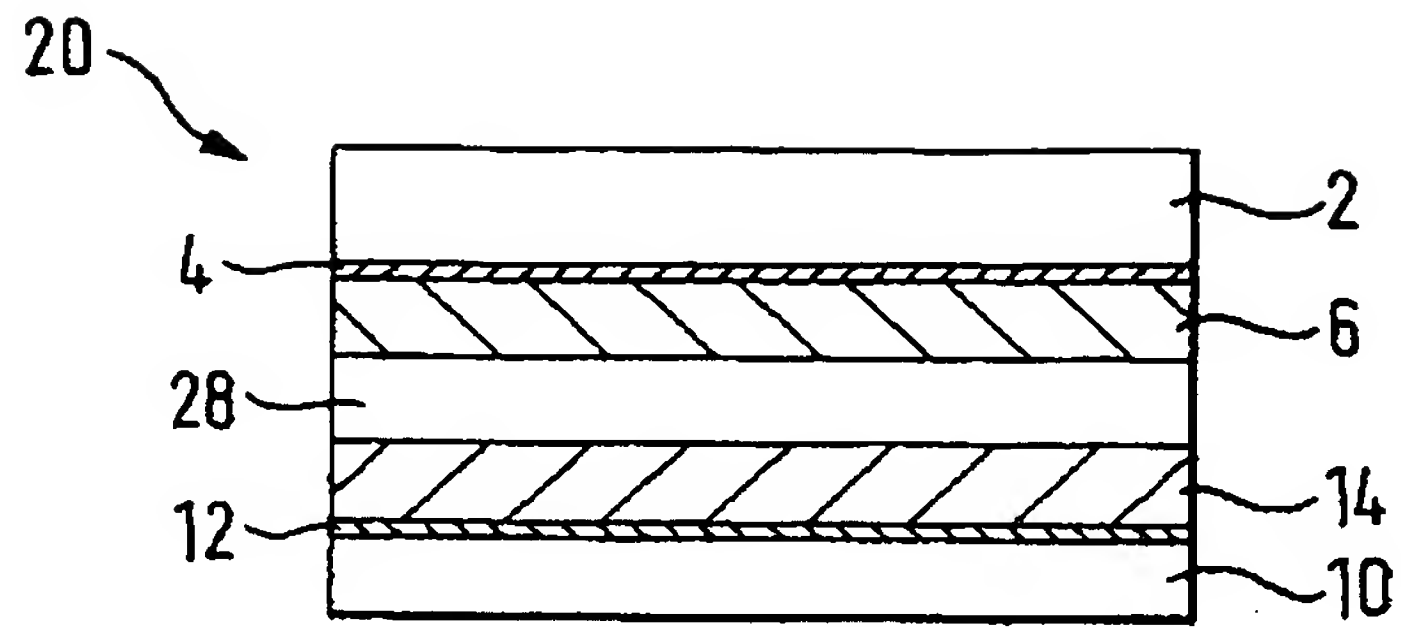


FIG. 5

【図6】

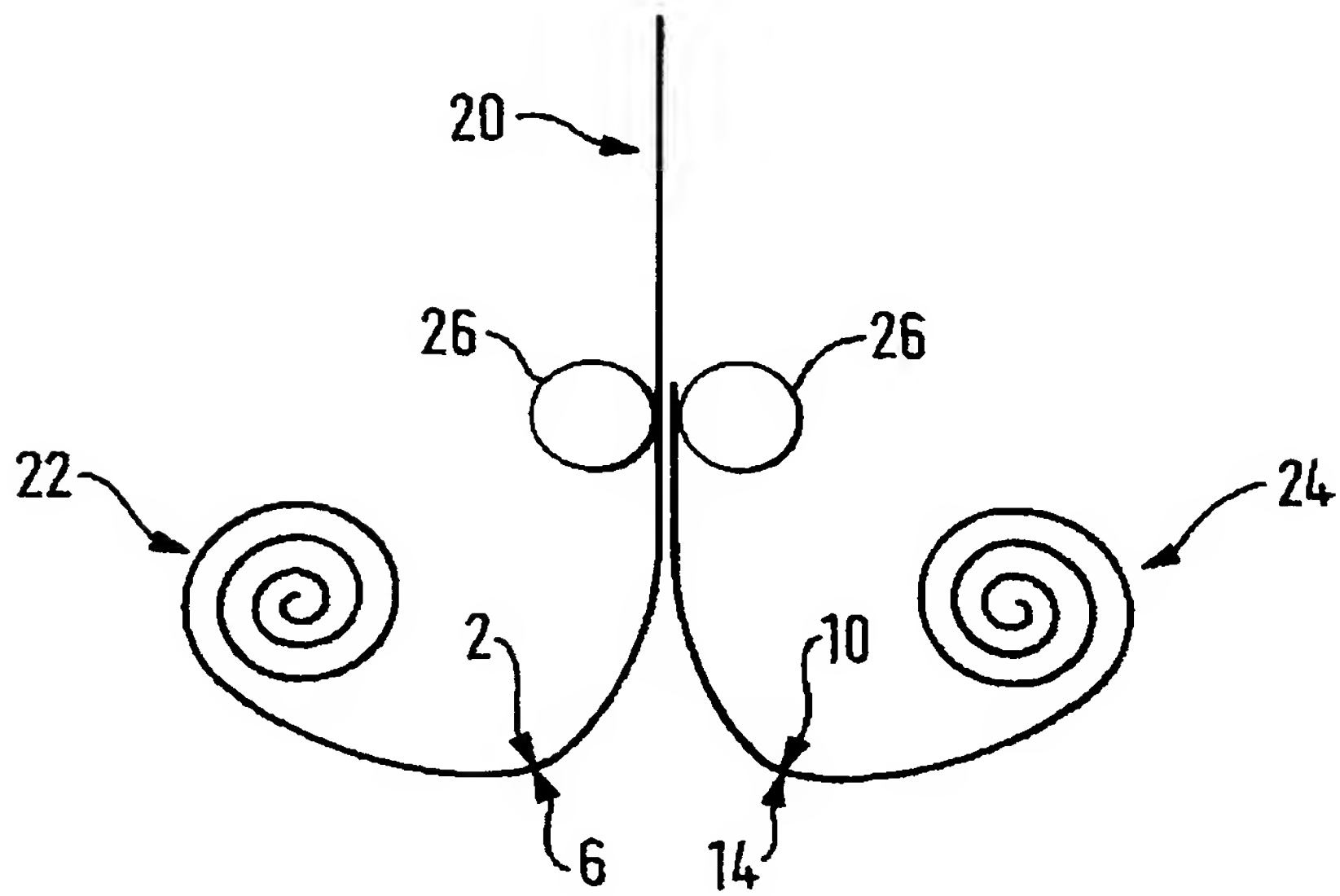


FIG. 6

(28)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/GB 99/00349A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01L51/20 H01L51/30 H01L51/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 96 33593 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH ; FRIEND RICHARD HENRY (GB); HOLMES ANDREW B) 24 October 1996</p> <p>see page 9, line 26 - page 10, line 20; claims 1-13; figures 1-9 see page 4, line 19 - page 5, line 3 see page 6, line 33 - page 8, line 21</p> <p>--- -/--</p>	<p>1-4, 7, 9-26, 34, 37, 39, 40, 42, 43, 45, 47-49</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

26/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(29)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 99/00349

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	G. YU ET AL.: "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS., vol. 78, no. 7, 1 October 1995, pages 4510-4515, XP002102233 NEW YORK US see page 4510 - page 4512	1-4,7, 9-26,34, 37,39, 40,42, 43,45, 47-49
A	HALLS J J M ET AL: "EFFICIENT PHOTODIODES FROM INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS" NATURE, vol. 376, no. 5, 10 August 1995, pages 498-500, XP000578123 cited in the application see the whole document	1-3,10, 13-15, 19-26, 37,40, 43,45, 47-49
A	US 5 670 791 A (HALLS JONATHAN J M ET AL) 23 September 1997 cited in the application	1-3,10, 13-15, 19-26, 37,40, 43,45, 47-49
A	G.YU ET AL.: "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions" SCIENCE., vol. 270, 15 December 1995, pages 1789-1791, XP002102234 LANCASTER, PA US	
A	GRANSTROM M ET AL: "WHITE LIGHT EMISSION FROM A POLYMER BLEND LIGHT EMITTING DIODE" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 68, no. 2, 8 January 1996, pages 147-149, XP000552694	
P,X	M. GRANSTRÖM ET AL.: "Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes" NATURE., vol. 395, no. 6699, 17 September 1998, pages 257-260, XP002102235 LONDON GB see the whole document	1-50

(30)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 99/00349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9633593 A	24-10-1996	EP 0821862 A JP 11503868 T	04-02-1998 30-03-1999
US 5670791 A	23-09-1997	EP 0740855 A WO 9616449 A JP 9508504 T	06-11-1996 30-05-1996 26-08-1997

(31)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 グランストロム、マグナス

イギリス国、ケンブリッジ シービー4

3 キュージー、カンタベリー ストリート

71

Fターム(参考) 5F049 MB08 NA08 NB10 PA20

5F088 AA11 AB11 BA18 BB05